

液相色谱串联质谱法测定聚对苯二甲酸乙二醇酯 矿泉水瓶中 2-氨基苯甲酰胺迁移量

赵 镭*, 韦存茜, 吴亚平, 李文慧, 左 莹

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)

摘要: **目的** 建立液相色谱串联质谱法测定聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)矿泉水瓶中 2-氨基苯甲酰胺迁移量的方法。**方法** 采用 T3 色谱柱, 水:乙腈=95:5(V/V)作为流动相洗脱, 流速为 0.4 mL/min, 进样量为 2 μ L, 质谱(ESI+)采用多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)对矿泉水瓶中的 2-氨基苯甲酰胺进行分析。**结果** 2-氨基苯甲酰胺线性范围为 0.10~10 μ g/L, $r^2 \geq 0.999$, 回收率为 93.6%~102.0%以及重复性为 0.4%, 均符合要求。**结论** 本方法灵敏度高, 重现性好, 适用于 PET 矿泉水瓶中 2-氨基苯甲酰胺迁移量的测定。

关键词: 2-氨基苯甲酰胺; 液相色谱串联质谱法; 聚对苯二甲酸乙二醇酯

Determination of 2-aminobenzamide migration in polyethylene terephthalate mineral water bottles by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHAO Lei*, WEI Cun-Qian, WU Ya-Ping, LI Wen-Hui, ZUO Ying

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 2-aminobenzamide migration in polyethylene terephthalate (PET) mineral water bottles by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** A T3 column was used for elution with water: acetonitrile=95:5 (V/V) as mobile phase. The flow rate was 0.4 mL/min and the injection volume was 2 μ L. The content of 2-aminobasic formamide in mineral water bottle was analyzed by mass spectrometry (ESI+) using multiple reaction monitoring (MRM). **Results** The linear range of 2-aminobenzamide was 0.10–10 μ g/L, $r^2 \geq 0.999$, the recovery rate was 93.6%–102.0%, and the repeatability was 0.4%, which all meet the requirements. **Conclusion** The method has high sensitivity and good reproducibility, and is suitable for the determination of 2-aminobenzamide migration in PET mineral water bottles.

KEY WORDS: 2-aminobenzamide; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; polyethylene terephthalate

基金项目: 上海市科学技术委员会研发公共服务平台建设项目(14DZ2293000)、上海市质量监督检验技术研究院科研项目(KY-2018-8-QH)

Fund: Supported by Shanghai Science and Technology Commission R&D Public Service Platform Construction Project (14DZ22930000), Research Project Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical (KY-2018-8-QH)

*通讯作者: 赵镭, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料及产品质量安全。E-mail: zhaolei@sqi.org.cn

*Corresponding author: ZHAO Lei, Master, Engineer, Food Contact Materials and Product Quality Safety, No.900, Jiangyue Road, Minghang District Shanghai 201104, China. E-mail: zhaolei@sqi.org.cn

1 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)瓶目前广泛用于矿泉水的储存。聚酯类的饮料瓶较玻璃瓶更轻便、安全、易保存。2018 年以来,我国聚酯 PET 行业热度持续提高,产能增速达近 10%。公众普遍认为 PET 是比较安全的食品接触材料,但事实上, PET 瓶的降解产物乙醛会迁移到矿泉水中,引起矿泉水的异味^[1]。水中乙醛的限值为鼻后浓度 10 mg/L 和鼻前浓度 25 mg/L^[2]。欧洲框架法规 1935/2004^[3]或美国联邦食品、药品和化妆品法案^[4]第 3 条中都要求食品感官特性不受包装材料的影响,所以乙醛的存在使得包装材料不符合法规要求。

为了降低 PET 瓶中的乙醛迁移, 2-氨基苯甲酰胺(CAS: 88-68-6)是目前唯一被批准用作乙醛清除剂的物质。但是过量的清除剂会迁移到矿泉水中,可能超过特定迁移限量(specific migration limit, SML)。根据欧洲塑料法规 10/2011^[5], 2-氨基苯甲酰胺仅适用于 SML 为 50 $\mu\text{g/L}$ 的水和饮料的瓶子。在美国, 2-氨基苯甲酰胺也被美国食品接触通告第 137 号^[6]中批准作为聚酯饮料瓶中乙醛的清除剂。该通告中要求 2-氨基苯甲酰胺在盛装水的瓶子中的含量不超过 500 mg/kg, 在用于非水的、含水的或酸性、低酒精食品的瓶子中的含量不超过 250 mg/kg。我国 GB 9685-2016《食品接触材料及制品用添加剂使用标准》^[7]中规定 2-氨基苯甲酰胺的 SML 为 0.05 mg/kg, 但国内目前仅有 SN/T 3877-2014《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中 2-氨基苯甲酰胺的测定 高效液相色谱法》用于测试 2-氨基苯甲酰胺迁移量, 其中水基模拟物中 2-氨基苯甲酰胺的测定底限为 0.003 mg/L。食品安全国家强制性标准体系中尚未出台 2-氨基苯甲酰胺迁移量的测试方法。

2-氨基苯甲酰胺是一种有机化合物, 沸点 300 $^{\circ}\text{C}$, 微溶于乙醚, 水中溶解度为小于 5 g/L(20 $^{\circ}\text{C}$), 乙醇中溶解度为 140 g/L(20 $^{\circ}\text{C}$)。液相色谱串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)是近些年随着分析技术的不断发展而出现的更加精细的分析手段, 已广泛应用于食品、医药、电子、军工等多个领域^[8-14]。LC-MS/MS 优点显著, 它将液相色谱与高选择性、高灵敏度的 MS/MS 结合, 即使在液相色谱难以分离的情况下, 通过双重 MS 对目标物进行中性碎片的扫描, 即可发现目标物, 避免误判假阳性, 同时它通常能够比液相色谱更加灵敏、能够发现更微量的化合物。本研究建立了 LC-MS/MS 对 PET 饮料瓶里的矿泉水中的 2-氨基苯甲酰胺进行测定的方法, 以期对 2-氨基苯甲酰胺迁移量国家强制性标准制定提供基础数据, 同时为进一步研究食品接触聚酯的安全性提供技术支持。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

设备: 6460 液相色谱串联质谱仪(ESI, 美国安捷伦公司); ML204 电子天平(瑞士梅特勒公司); Milli-Q 超纯水机(美国密理博公司)。

标准品: 2-氨基苯甲酰胺(CAS: 88-68-6, 纯度 > 98%, 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司)。

试剂: 乙腈(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 氨水、磷酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 实验室用超纯水。

2.2 标准溶液配制

2.2.1 标准储备液(1000 mg/L)的配制

准确称取 50 mg 2-氨基苯甲酰胺标准品于 50 mL 容量瓶, 甲醇溶解, 摇匀, 定容, 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光密封保存。

2.2.2 标准中间溶液(1.0 mg/L)的配制

准确移取标准储备液 0.1 mL 于 100 mL 容量瓶中, 甲醇溶解, 摇匀, 定容。

2.2.3 系列标准溶液配制

用纯水将标准中间溶液稀释成 0.0001、0.0005、0.001、0.002、0.005、0.010 mg/L。

2.3 实验方法

2.3.1 仪器条件

色谱条件: 色谱柱: HSS T3(100 mm \times 2.1 mm, 1.8 μm); 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 流速: 0.4 mL/min; 流动相: 乙腈:水=5:95(V/V); 进样量: 2 μL ; 洗脱方式: 等度洗脱。

质谱条件: 电喷雾离子源(ESI); 气体温度: 325 $^{\circ}\text{C}$; 流速: 7 L/min; 雾化器压力: 30 psi; 鞘气温度: 350 $^{\circ}\text{C}$; 流速: 12 L/min; 毛细管电压: 3500 V; 采用多反应检测模式(multi reaction monitoring, MRM)正模式采集; 母离子(m/z): 137.0; 子离子(m/z): 120.0; 碎裂电压: 75 V; 碰撞电压: 5 eV。2-氨基苯甲酰胺 MRM 和丰度比图谱见图 1, 图 2。

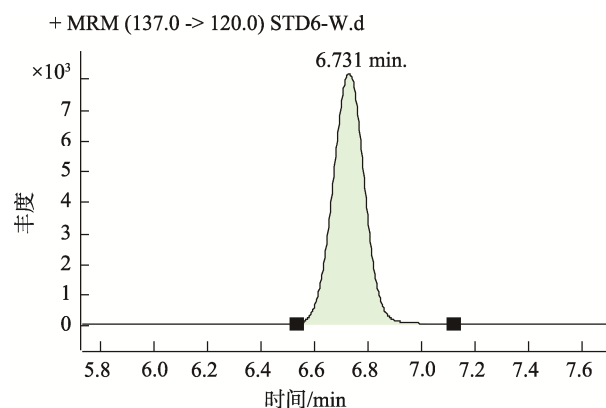


图 1 2-氨基苯甲酰胺 MRM 图谱

Fig.1 MRM of 2-aminobenzoamide

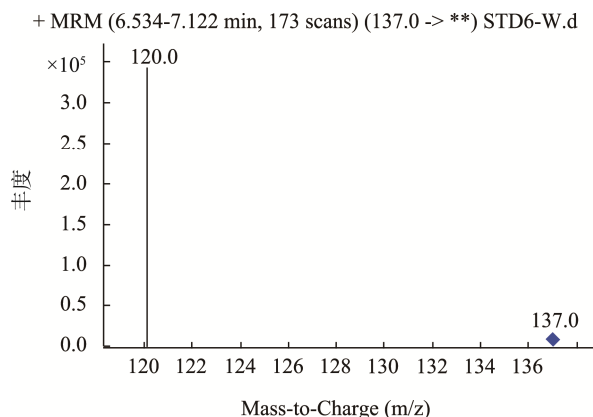


图 2 2-氨基苯甲酰胺丰度比图谱

Fig.2 Abundance ratio spectra of 2-aminobenzoamide

2.3.2 样品来源及测试

市面上购买不同品牌矿泉水各 1 瓶, 直接取样, 过 0.22 μm 滤膜测试。

3 结果与分析

3.1 液相色谱条件

3.1.1 流动相的选择

分别采用水:乙腈(95:5, V/V), 0.1%甲酸水溶液:乙腈(95:5, V/V), 0.1%氨水溶液:乙腈(95:5, V/V)对同一浓度的 2-氨基苯甲酰胺进行实验, 不同流动相条件下 2-氨基苯甲酰胺峰面积大小为: (水:乙腈) > (0.1%氨水溶液:乙腈) > (0.1%甲酸水溶液:乙腈)。使用 0.1%甲酸水溶液作为流动相, 目标物质响应明显降低。因此选择水:乙腈(95:5, V/V)作为流动相。不同流动相中目标物质的响应值比较图见图 3。

3.1.2 色谱柱的选择

分别采用了 EC-C₁₈, HSS T3 和 Xbridge TM C₁₈ 色谱柱对目标物进行测试。结果不同种类的 C₁₈ 液相色谱柱均可以用于 2-氨基苯甲酰胺的分析。但考虑到流动相中水的比例比较高, 最终本方法选择能与 100%水相兼容的 HSS T3 色谱柱进行测试。

3.2 方法的线性范围、检出限、重复性、回收率

准确吸取 2-氨基苯甲酰胺标准溶液(1000 mg/L) 0.1 mL 于 100 mL 容量瓶中, 甲醇定容, 得到 1.0 mg/L 标准中间溶液。用水逐级稀释, 得到系列标准溶液浓度为 0.10~10.0 $\mu\text{g/L}$ 。用 LC-MS/MS 测定, 获得线性方程为 $Y=6275X+937.9$, 相关系数 r^2 为 0.999。配制线性最低点 0.10 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液, 重复进样 10 次, 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 为 3.1%, 计算仪器检出限 (3 倍标准差) 对应的浓度为 0.10 $\mu\text{g/L}$, 仪器定量限 (10 倍标准偏差) 为 0.30 $\mu\text{g/L}$ 。

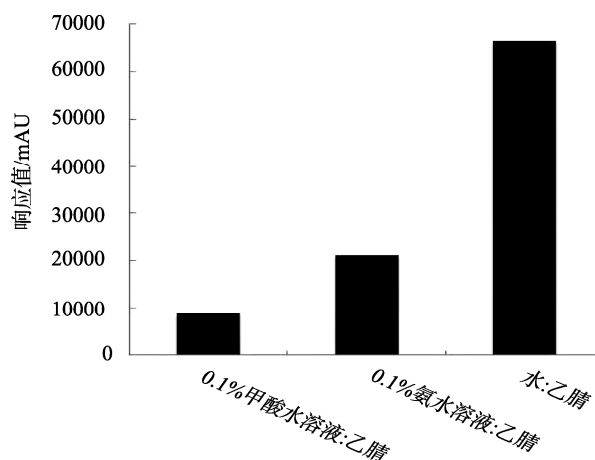


图 3 不同流动相条件下 2-氨基苯甲酰胺响应值比较图

Fig.3 Comparison of the response values of 2-aminobenzoamide under different mobile phase conditions

在空白水溶液中加入一定浓度的标准品, 重复测定 7 次, 得到重复性数据如表 1, RSD 为 0.4%。

实验分别对低、中、高 3 个浓度水平的空白样品加标回收率试验, 理论加标浓度分别为 0.50、1.00、5.00 $\mu\text{g/L}$, 经过实验得到的数据见表 2, 结果表明回收率在 93.6%~102.0%, 回收率良好。

表 1 重复性结果(n=7)

Table 1 The results of repeatable (n=7)

化合物	测定值/($\mu\text{g/L}$)						平均值/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
2-氨基苯甲酰胺	0.716	0.712	0.719	0.719	0.720	0.718	0.720	0.4

表 2 回收率试验结果(n=3)

Table 2 The results of recovery test (n=3)

化合物	加标理论值/($\mu\text{g/L}$)	测定值/($\mu\text{g/L}$)			平均回收率 \pm 相对标准偏差/%
2-氨基苯甲酰胺	0.50	0.451	0.471	0.482	93.6 \pm 3.3
	1.00	0.940	0.944	0.940	94.1 \pm 0.2
	5.00	5.110	5.088	5.109	102.0 \pm 0.2

3.3 实际样品分析和分析

市场购买 10 种不同品牌的矿泉水, 直接经过 0.22 μm 滤膜过滤后上机测试。结果 10 批次矿泉水中均未能检出 2-氨基苯甲酰胺。

本次测试所购买的矿泉水为购买前 3 个月内生产的产品。从保存时间上来说覆盖时间较短, 随着放置时间的延长, 甚至到保质期结束后, PET 瓶中矿泉水中 2-氨基苯甲酰胺情况需要在今后研究中持续观察。另外, 2-氨基苯甲酰胺微溶于水, 这也可能是其迁移量未检出的原因之一。

4 结 论

本文建立了采用 LC-MS/MS 快速测定聚酯 PET 矿泉水瓶中的 2-氨基苯甲酰胺迁移量的方法。本方法测试快捷, 检测灵敏度高, 重现性好, 方法检出限满足欧盟及我国国内法规对于食品接触材料 2-氨基苯甲酰胺迁移量的限量要求。相比 SN/T 3877-2014 《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中 2-氨基苯甲酰胺的测定 高效液相色谱法》, 本方法获得了更低的检出限, 检测时间缩短, 更适合快速批量进行 2-氨基苯甲酰胺迁移量的测试。近 20 年来, 随着饮料工业的快速崛起, 带动了全球 PET 产能的高速增长, 我国的聚酯产业链发展基础雄厚, 生产和消费长期处于世界首位^[15]。PET 的使用中可能影响安全的指标也应当受到重视。目前国内食品安全国家强制性标准中尚未出台 2-氨基苯甲酰胺迁移量的测试方法。本方法的建立为国家风险评估、企业自查食品接触材料中 2-氨基苯甲酰胺迁移量的快速测定提供可靠的分析方法, 为守护人民群众食品安全提供技术保障。

参考文献

- [1] Welle F. 2014 Food law compliance of poly(ethylene terephthalate) (PET) food packaging materials in food additives and packaging [Z].
- [2] Buettner A, Schieberle P. Evaluation of aroma differences between hand-squeezed juices from Valencia Late and Navel Oranges by quantitation of key odorants and flavor reconstitution experiments [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49: 2387-2394.
- [3] 欧盟委员会 1935/2004 条例[Z]. 2004
Commission regulation (EU) No 1935/2004 [Z].
- [4] 美国食品药品监督管理局. 美国联邦食品、药品和化妆品法案, 2015. 21 CFR 174 [Z].
FDA, Food and Drug Administration, 2015. 21 CFR 174 [Z].
- [5] 欧盟委员会 10/2011 号条例, 2011 [Z].
Commission regulation (EU) No 10/2011 [Z].
- [6] 美国食品药品监督管理局 食品接触通告第 137 号[Z]. 2001.
Food contact notification (FCN) no. 137, US Food and Drug Administration [Z]. 2001.
- [7] GB 9685-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].
GB 9685-2016 National food safety standard-Standard for use of additives in food contact materials and products [S].
- [8] 许欣欣, 陈慧玲, 毛丽莎, 等. 超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法测定食品包装材料中 3 种有机锡化合物的迁移量[J]. *现代预防医学*, 2016, 43(11): 2036-2040.
- [9] Xu XX, Chen HL, Mao LS, *et al.* Simultaneous determination of the migration of three organotin compounds in food package material by ultra-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Mod Pre Med*, 2016, 43(11): 2036-2040.
- [9] 曾立平, 沈锦玉, 姚汉强. 超高速液相色谱-质谱法测定纺织品中 6 种荧光增白剂[J]. *合成纤维*, 2017, 46(3): 47-52
- [10] Zeng LP, Shen JY, Yao HQ. Determination of six fluorescent whitening agents in textile by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Synthetic Fiber China*, 2017, 46(3): 47-52.
- [10] 刘晓雷, 刘捷, 郭睿, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定表层水中全氟及多氟化合物[J]. *分析化学*, 2018, 46(9): 1400-1407.
- [10] Liu XL, Liu J, Guo R, *et al.* Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of per- and polyfluorinated compounds in surface water [J]. *Chin J Anal Chem*, 2018, 46(9): 1400-1407.
- [11] 高俊伟, 叶平, 谢坚, 等. 高效液相色谱-质谱法测定车用清洗剂中烷基酚聚氧乙烯醚[J]. *化学试剂*, 2018, 40(1): 57-59.
- [11] Gao JW, Ye P, Xie J, *et al.* Determination of alkylphenol ethoxylates in cleaning agent for vehicle by high performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Chem Reagents*, 2018, 40(1): 57-59.
- [12] 王军淋, 陆亚亚, 张念华, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定纸质食品包装材料及容器中的 7 种双酚类化合物[J]. *中国卫生检验杂志*, 2017, 27(13): 1858-1862
- [12] Wang JL, Lu YY, Zhang NH, *et al.* Rapid determination of 7 kinds of bisphenols by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in paper food packaging materials and containers [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2017, 27(13): 1858-1862.
- [13] 肖晓峰, 王建玲, 陈彤, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测塑料类食品接触材料中 9 种紫外吸收剂的特定总迁移量[J]. *分析测试学报*, 2015, 34(9): 1021-1026
- [13] Xiao XF, Wang JL, Chen T, *et al.* Simultaneous determination of total specific migration limit of 9 types of ultraviolet absorbers in food simulants by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instr Anal*, 2015, 34(9): 1021-1026.
- [14] 张居周, 陶国帅, 尚光志, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食品塑料包装材料中 5 种光引发剂及其迁移规律[J]. *理化检验-化学分册*, 2017, 53(11): 1246-1251.
- [14] Zhang JZ, Tao GS, Shang GZ, *et al.* UHPLC-MS/MS determination of 5 photoinitiators in food plastic packaging materials and their migration rules [J]. *Physical Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2017, 53(11): 1246-1251.
- [15] 周华堂, 许贤文, 舒伟. 国内外聚酯产业链发展及趋势[J]. *纺织导报*. 2017, (12): 60-62.
- [15] Zhou HT, Xu XW, Shu W. Developing trends of polyester industry at home and abroad [J]. *China Text Leader*, 2017, (12): 60-62.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



赵 镭, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料及产品质量安全。
E-mail: zhaolei@sqi.org.cn